

XP-002271961

AN - 2000-436423 [38]

AP - JP19980341454 19981201

CPY - MITA

DC - A23 A92

FS - CPI

IC - C08G63/82 ; C08G63/86

MC - A05-E04E A12-P01A A12-P06A

PA - (MITA) MITSUI CHEM INC

PN - JP2000154242 A 20000606 DW200038 C08G63/86 008pp

PR - JP19980261451 19980916

XA - C2000-132828

XIC - C08G-063/82 ; C08G-063/86

AB - JP2000154242 NOVELTY - An aromatic dicarboxylic acid or its ester is condensed with an aliphatic diol or its derivative in the presence of a condensation polymerization catalyst which comprises a germanium compound and a compound which is an aluminum, barium, cobalt, magnesium, manganese, strontium, zinc or a phosphorus compound.

- USE - Manufacture of polyester useful in films for bottles, sheets and molding.

- ADVANTAGE - Manufacturing polyester using germanium compound along with other metal compounds as catalyst reduces the manufacturing cost, increases the catalytic activity and yields low dimensional polyester condensate, which increases the quality and transparency. The polyester has excellent mechanical strength, heat resistance, transparency and gas barrier property.

- (Dwg.0/0)

IW - MANUFACTURE POLYESTER BOTTLE PLASTIC SHEET COMPRISE CONDENSATION TEREPHTHALIC ACID ALIPHATIC DIOL PRESENCE GERMANIUM COMPOUND METAL COMPOUND BARIUM CATALYST

IKW - MANUFACTURE POLYESTER BOTTLE PLASTIC SHEET COMPRISE CONDENSATION TEREPHTHALIC ACID ALIPHATIC DIOL PRESENCE GERMANIUM COMPOUND METAL COMPOUND BARIUM CATALYST

NC - 001

OPD - 1998-09-16

ORD - 2000-06-06

PAW - (MITA) MITSUI CHEM INC

TI - Manufacture of polyester for bottles and plastic sheets comprises condensing terephthalic acid and aliphatic diol in the presence of germanium compound and a metal compound such as aluminum, barium as catalyst

A01 - [001] 018 ; E21 E00 G1343-R G1310 G4024 D01 D60 F37 F35 ; R00702 G1343 G1310 G4024 D01 D19 D18 D31 D50 D60 D76 D88 F37 F35 E00 E21 ; G1025-R G0997 D01 F28 F26 D10-R ; H0022 H0011 ; H0293 ; L9999 L2528 L2506 ; L9999 L2186-R ; L9999 L2197 L2186 ; P0839-R F41 D01 D63 ; S9999 S1285-R ; S9999 S1581 ; S9999 S1434

- [002] 018 ; ND02 ; ND03 ; Q9999 Q8435 Q8399 Q8366 ; B9999 B4397 B4240 ; K9870 K9847 K9790 ; B9999 B4091-R B3838 B3747 ; B9999 B4682 B4568 ; B9999 B4864 B4853 B4740

- [003] 018 ; R12837 D00 F20 O- 6A Ge 4A ; 1A-R 2A-R F53 Al 3A Tr-R ; Al 3A Ba 2A Co 8B Tr Mg Mn 7B Sr Zn 2B D01 F35-R D61-R C- 4A O- 6A ; Ge 4A ; C999 C306

A02 - [001] 018 ; R00702 G1343 G1310 G4024 D01 D19 D18 D31 D50 D60 D76 D88
F37 F35 E00 E21 ; R00822 G1025 G0997 D01 D11 D10 D50 D82 F28 F26 ;
S9999 S1285-R ; S9999 S1581 ; S9999 S1434 ; P0884 P1978 P0839 H0293
F41 D01 D11 D10 D19 D18 D31 D50 D63 D90 E21 E00 ; L9999 L2528 L2506 ;
L9999 L2186-R
- [002] 018 ; B9999 B4535 ; B9999 B5094 B4977 B4740 ; ND02 ; ND03 ;
Q9999 Q8435 Q8399 Q8366 ; B9999 B4397 B4240 ; K9870 K9847 K9790 ;
B9999 B4091-R B3838 B3747 ; B9999 B4682 B4568 ; B9999 B4864 B4853
B4740
- [003] 018 ; D01 D11 D10 D50 D61-R D84 F37 F35 Ba 2A ; R12837 D00 F20
O- 6A Ge 4A ; C999 C306

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-154242

(P2000-154242A)

(43) 公開日 平成12年6月6日 (2000. 6. 6)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームト* (参考)
C 0 8 G 63/86		C 0 8 G 63/86	4 J 0 2 9
63/82		63/82	

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願平10-341454	(71) 出願人	000005887 三井化学株式会社 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号
(22) 出願日	平成10年12月1日 (1998. 12. 1)	(72) 発明者	堀 秀 史 山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号 三井化学株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願平10-261451	(72) 発明者	福 谷 健三郎 山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号 三井化学株式会社内
(32) 優先日	平成10年9月16日 (1998. 9. 16)	(74) 代理人	100081994 弁理士 鈴木 俊一郎 (外1名)
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリエステルの製造方法

(57) 【要約】

【課題】ゲルマニウム化合物の使用量を少なくしても、高い触媒活性で、芳香族ジカルボン酸類と脂肪族ジオール類とを重縮合できるポリエステルの製造方法を提供する。

【解決手段】芳香族ジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体と、脂肪族ジオールまたはそのエステル形成性誘導体とを、重縮合触媒の存在下に重縮合させてポリエステルを製造するに際して、重縮合触媒として、(i)ゲルマニウム化合物と、(ii)アルミニウム化合物、バリウム化合物、コバルト化合物、マグネシウム化合物、マンガン化合物、ストロンチウム化合物、亜鉛化合物およびリン化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物とからなる触媒を使用するポリエステルの製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】芳香族ジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体と、脂肪族ジオールまたはそのエステル形成性誘導体とを、重縮合触媒の存在下に重縮合させてポリエステルを製造するに際して、

重縮合触媒として

(i)ゲルマニウム化合物と、

(ii)アルミニウム化合物、バリウム化合物、コバルト化合物、マグネシウム化合物、マンガン化合物、ストロンチウム化合物、亜鉛化合物およびリン化合物から選ば

れる少なくとも1種の化合物とからなる触媒を、

使用することを特徴とするポリエステルの製造方法。

【請求項2】アルミニウム化合物として、酢酸アルミニウムまたは炭酸アルミニウムを使用することを特徴とする請求項1に記載のポリエステルの製造方法。

【請求項3】バリウム化合物として、酢酸バリウムまたは炭酸バリウムを使用することを特徴とする請求項1に記載のポリエステルの製造方法。

【請求項4】コバルト化合物として、酢酸コバルトまたは炭酸コバルトを使用することを特徴とする請求項1に記載のポリエステルの製造方法。

【請求項5】マグネシウム化合物として、酢酸マグネシウムまたは炭酸マグネシウムを使用することを特徴とする請求項1に記載のポリエステルの製造方法。

【請求項6】マンガン化合物として、酢酸マンガンまたは炭酸マンガンを使用することを特徴とする請求項1に記載のポリエステルの製造方法。

【請求項7】ストロンチウム化合物として、酢酸ストロンチウムまたは炭酸ストロンチウムを使用することを特徴とする請求項1に記載のポリエステルの製造方法。

【請求項8】亜鉛化合物として、酢酸亜鉛または炭酸亜鉛を使用することを特徴とする請求項1に記載のポリエステルの製造方法。

【請求項9】リン化合物として、アルカリ金属、アルカリ土類金属、周期律表第4周期の遷移金属、およびアルミニウムから選ばれる少なくとも1種の金属のリン酸塩を使用することを特徴とする請求項1に記載のポリエステルの製造方法。

【請求項10】ゲルマニウム化合物として、二酸化ゲルマニウムを使用することを特徴とする請求項1～9のいずれかに記載のポリエステルの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の技術分野】本発明は、ボトルをはじめとするフィルム、シート成形用などの用途に好適に用いられるポリエステルの製造方法に関し、さらに詳しくは、高い重合速度で芳香族ジカルボン酸類と、脂肪族ジオール類とを重縮合することができるようなポリエステルの製造方法に関する。

【0002】

【発明の技術的背景】ポリエステル、特にポリエチレンテレフタレート（PET）は、機械的強度、耐熱性、透明性およびガスバリア性に優れており、ジュース、清涼飲料、炭酸飲料等の飲料充填容器の素材として好適に使用されている。

【0003】このようなポリエステルは、通常、テレフタル酸などのジカルボン酸類とエチレングリコールなどの脂肪族ジオール類とを原料として製造される。具体的には、まず、芳香族ジカルボン酸類と脂肪族ジオール類とのエステル化反応により低次縮合物（エステル低重合体）を形成し、次いで重縮合触媒の存在下にこの低次縮合物を脱グリコール反応（液相重縮合）させて、高分子量化したのち、さらに固相重縮合を行って、製造される。

【0004】こうして製造されたポリエステルは、一般に射出成形機などの成形機に供給して中空成形体ブリーフを成形したのち、ブリーフを所定形状の金型に挿入し延伸ブロー成形して中空成形容器に成形されている。

【0005】ところで上記のようなポリエステルの製造方法では、重縮合触媒として、従来アンチモン化合物、ゲルマニウム化合物などが使用されている。しかしながら、アンチモン化合物を触媒として製造したポリエチレンテレフタレートは透明性、耐熱性の点でゲルマニウム化合物を触媒として製造したポリエチレンテレフタレートに劣っている。

【0006】また、ゲルマニウム化合物はかなり高価であるため、ポリエステルの製造コストが高くなるという問題があった。このため製造コストを下げるため、重合時に飛散するゲルマニウム化合物を回収して再利用するなどのプロセスが検討されている。

【0007】本発明者は、上記のような従来技術を鑑みてポリエステル製造時の重縮合触媒について鋭意研究したところ、重縮合触媒として、ゲルマニウム化合物とともに、アルミニウム化合物、バリウム化合物、コバルト化合物、マグネシウム化合物、マンガン化合物、ストロンチウム化合物、亜鉛化合物およびリン化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物を併用することによって、高価なゲルマニウム化合物の使用量を少なくでき、しかもゲルマニウム化合物を単独で使用した時に比べて、高い触媒活性でポリエステルの製造できることを見いだし、本発明を完成するに至った。

【0008】

【発明の目的】本発明は、ゲルマニウム化合物の使用量を少なくしても、高い触媒活性で、芳香族ジカルボン酸類と脂肪族ジオール類とを重縮合できるポリエステルの製造方法を提供することを目的としている。

【0009】

【発明の概要】本発明に係るポリエステルの製造方法は、芳香族ジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導

体と、脂肪族ジオールまたはそのエステル形成性誘導体とを、重縮合触媒の存在下に重縮合させてポリエステルを製造するに際して、重縮合触媒として(i)ゲルマニウム化合物と、(ii)アルミニウム化合物、バリウム化合物、コバルト化合物、マグネシウム化合物、マンガン化合物、ストロンチウム化合物、亜鉛化合物およびリン化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物とからなる触媒を、使用することを特徴としている。

【0010】

【発明の具体的説明】以下、本発明のポリエステルの製造方法について具体的に説明する。重縮合触媒まず、本発明に係るポリエステルの製造方法で使用する重縮合触媒について説明する。

【0011】本発明では、重縮合触媒として(i)ゲルマニウム化合物と(ii)アルミニウム化合物、バリウム化合物、コバルト化合物、マグネシウム化合物、マンガン化合物、ストロンチウム化合物、亜鉛化合物およびリン化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物とからなる触媒を使用する。

【0012】ゲルマニウム化合物として、具体的には、二酸化ゲルマニウム、ゲルマニウムテトラエトキシド、ゲルマニウムテトラn-ブトキシドなどが挙げられる。このうち、特に二酸化ゲルマニウムが好ましく使用される。

【0013】アルミニウム化合物としては、酢酸アルミニウム等の脂肪酸のアルミニウム塩、炭酸アルミニウム、またはアルミニウムのアセチルアセトナート塩などが挙げられ、特に酢酸アルミニウムまたは炭酸アルミニウムが好ましい。

【0014】バリウム化合物としては、酢酸バリウム等の脂肪酸バリウム塩、炭酸バリウム、またはバリウムのアセチルアセトナート塩などが挙げられ、特に酢酸バリウムまたは炭酸バリウムが好ましい。

【0015】コバルト化合物としては、酢酸コバルト等の脂肪酸コバルト塩、炭酸コバルト、またはコバルトのアセチルアセトナート塩などが挙げられ、特に酢酸コバルトまたは炭酸コバルトが好ましい。

【0016】マグネシウム化合物としては、酢酸マグネシウム等の脂肪酸マグネシウム塩、炭酸マグネシウム、またはマグネシウムのアセチルアセトナート塩などが挙げられ、特に酢酸マグネシウムまたは炭酸マグネシウムが好ましい。

【0017】マンガン化合物としては、酢酸マンガン等の脂肪酸マンガン塩、炭酸マンガン、またはマンガンのアセチルアセトナート塩などが挙げられ、特に酢酸マンガンまたは炭酸マンガンが好ましい。

【0018】ストロンチウム化合物としては、酢酸ストロンチウム等の脂肪酸ストロンチウム塩、炭酸ストロンチウム、またはストロンチウムのアセチルアセトナート塩などが挙げられ、特に酢酸ストロンチウムまたは炭酸

ストロンチウムが好ましい。

【0019】亜鉛化合物としては、酢酸亜鉛等の脂肪酸亜鉛塩、炭酸亜鉛、または亜鉛のアセチルアセトナート塩などが挙げられ、特に酢酸亜鉛または炭酸亜鉛が好ましい。

【0020】リン化合物としては、アルカリ金属、アルカリ土類金属、周期律表第4周期金属、およびアルミニウムから選ばれる少なくとも1種の金属のリン酸塩が好ましく使用され、具体的には、リン酸水素二カリウム、リン酸水素二ナトリウム、リン酸水素セシウム、リン酸二水素カリウム、リン酸二水素ナトリウム、リン酸水素マグネシウム、リン酸水素バリウム、リン酸アルミニウムなどが挙げられる。

【0021】以上のような(ii)アルミニウム化合物、バリウム化合物、コバルト化合物、マグネシウム化合物、マンガン化合物、ストロンチウム化合物、亜鉛化合物およびリン化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物は、2種以上使用してもよい。

【0022】本発明で使用する重縮合触媒中の(i)ゲルマニウム化合物と、(ii)アルミニウム化合物、バリウム化合物、コバルト化合物、マグネシウム化合物、マンガン化合物、ストロンチウム化合物、亜鉛化合物およびリン化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物とのモル比(i)/(ii)は、金属原子換算で2/1~2/8、好ましくは1/1~1/2であることが望ましい。

【0023】このような重縮合触媒は、芳香族ジカルボン酸に対して、該重縮合触媒中の金属原子換算で、(i)ゲルマニウム化合物が0.001~0.2モル%、好ましくは0.002~0.1モル%、(ii)アルミニウム化合物、バリウム化合物、コバルト化合物、マグネシウム化合物、マンガン化合物、ストロンチウム化合物、亜鉛化合物およびリン化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物が0.005~0.3モル%、好ましくは0.010~0.2モル%の量で使用する事が望ましい。

【ポリエステル製造方法】本発明に係るポリエステルの製造方法では、エステル化工程と重縮合工程を含み上記のような重縮合触媒を使用すること以外には、特に限定されるものではない。

【0024】このようなプロセスにおいて、上記重縮合触媒は、重縮合反応時に存在すればよく、重縮合工程に添加しても、エステル化工程に添加しても、原料スラリー調製工程等のいずれかに添加すればよく、またいずれかの工程に同時に添加しても、または別工程に分けて添加してもよい。またあらかじめ(i)ゲルマニウム化合物と、(ii)金属化合物とを混合(反応)させて調製した触媒を用いてもよい。

【使用原料】本発明に係るポリエステルの製造方法は、芳香族ジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体と、脂肪族ジオールまたはそのエステル形成性誘導体を原料として用いる。

【0025】本発明で用いられる芳香族ジカルボン酸としては、テレフタル酸、フタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ジフェニルジカルボン酸、ジフェノキシエタンジカルボン酸等が挙げられる。

【0026】脂肪族ジオールとしては、エチレングリコール、トリメチレングリコール、プロピレングリコール、テトラメチレングリコール、ネオペンチルグリコール、ヘキサメチレングリコール、ドデカメチレングリコールなどが挙げられる。

【0027】また、本発明では、芳香族ジカルボン酸とともにアジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、デカンジカルボン酸等の脂肪族ジカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸などの脂環族ジカルボン酸などを原料として使用することもできる。

【0028】さらにまた、脂肪族ジオールとともに、シクロヘキサジメタノールなどの脂環族グリコール、ビスフェノール、ハイドロキノン、2,2-ビス(4-β-ヒドロキシエトキシフェニル)プロパン類の芳香族ジオールなどを原料として使用することもできる。本発明の製法では、回分方式、連続方式のいずれを採用してもよい。以下連続方式の一例について説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

〔エステル化工程〕まず、ポリエステルを製造するに際して、芳香族ジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体と、脂肪族ジオールまたはそのエステル形成性誘導体とをエステル化反応させる。

【0029】具体的には、芳香族ジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体と、脂肪族ジオールまたはそのエステル形成性誘導体とを含むスラリーを調製する。このようなスラリーには芳香族ジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体1モルに対して、1.005～1.4モル、好ましくは1.01～1.3モルの脂肪族ジオールまたはそのエステル形成性誘導体が含まれる。このスラリーは、エステル化反応工程に連続的に供給される。

【0030】エステル化反応は、好ましくは2個以上の反応器を直列に連結した装置を用いて、脂肪族ジオールが還流する条件下で、反応によって生成した水を精留塔で系外に除去しながら行う。

【0031】エステル化反応工程は通常多段で実施され、第1段目のエステル化反応は、通常、反応温度240～270℃、好ましくは245～265℃であり、圧力0.2～3kg/cm²G、好ましくは0.5～2kg/cm²Gの条件下で行われ、また最終段目のエステル化反応は、通常、反応温度250～280℃、好ましくは255～275℃であり、圧力が0～1.5kg/cm²G、好ましくは0～1.3kg/cm²Gの条件下で行われる。

【0032】エステル化反応を2段階で実施する場合には、第1段目および第2段目のエステル化反応条件がそれぞれ上記の範囲であり、3段階以上で実施する場合には、第2段目から最終段の1段前までエステル化反応条件は、上記第1段目の反応条件と最終段目との反応条件の

間の条件であればよい。

【0033】たとえば、エステル化反応が3段階で実施される場合には、第2段目のエステル化反応の反応温度は通常245～275℃、好ましくは250～270℃であり、圧力は通常0～2kg/cm²G、好ましくは0.2～1.5kg/cm²Gであればよい。

【0034】これらの各段におけるエステル化反応率は、特に制限はされないが、各段階におけるエステル化反応率の上昇の度合いが滑らかに分配されることが好ましく、さらに最終段目のエステル化反応生成物においては通常90%以上、好ましくは93%以上に達することが望ましい。

【0035】このエステル化工程により、芳香族ジカルボン酸と脂肪族ジオールとのエステル化物（低次縮合物）が得られ、この低次縮合物の数平均分子量は、500～5000程度である。

【0036】このようなエステル化反応は、芳香族ジカルボン酸および脂肪族ジオールなどの原料以外に、トリエチルアミン、トリ-n-ブチルアミン、ベンジルジメチルアミン等の第3級アミン、水酸化テトラエチルアンモニウム、水酸化テトラ-n-ブチルアンモニウム、水酸化テトラエチルアンモニウム、水酸化テトラ-n-ブチルアンモニウム、水酸化トリメチルベンジルアンモニウムなどの水酸化第4級アンモニウムおよび炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、酢酸ナトリウムなどの塩基性化合物を添加してもよく、また後述する重縮合用の触媒の共存下に行うことも可能である。

【0037】このような塩基性化合物の存在下に、例えば芳香族ジカルボン酸と脂肪族ジオールとをエステル化反応させると、ジオキシエチレンテレフタレート成分単位の含有量の少ないポリエステルを得ることができる。

【0038】上記のようなエステル化工程で得られた低次縮合物は、次いで重縮合（液相重縮合）工程に供給される。

〔液相重縮合工程〕液相重縮合工程においては、上記した重縮合触媒の存在下に、エステル化工程で得られた低次縮合物を、減圧下で、かつポリエステルの融点以上の温度（通常250～280℃）に加熱することにより重縮合させる。なお、この重縮合反応では、未反応の脂肪族ジオールを反応系外に留去させながら行われることが望ましい。

【0039】重縮合反応は、1段階で行ってもよく、複数段階に分けて行ってもよい。例えば、重縮合反応が複数段階で行われる場合には、第1段目の重縮合反応は、反応温度250～290℃、好ましくは260～280℃、圧力500～20torr、好ましくは200～30torrの条件下で行われ、最終段の重縮合反応は、反応温度265～300℃、好ましくは270～295℃、圧力10～0.1torr好ましくは5～0.5torrの条件下で行われる。

【0040】重縮合反応を3段階以上で実施する場合に

は、第2段目から最終段目の1段前までの重縮合反応は、上記1段目の反応条件と最終段目の反応条件との間で行われる。たとえば、重縮合工程が3段階で行われる場合には、第2段目の重縮合反応は、通常、反応温度260～295℃、好ましくは270～285℃で、圧力50～200 Torr、好ましくは40～50 Torrの条件下で行われる。

【0041】このような重縮合反応では、前記したように、重縮合触媒が、芳香族ジカルボン酸に対して、該重縮合触媒中の金属原子換算で、(i)ゲルマニウム化合物が0.001～0.2モル%、好ましくは0.002～0.1モル%、(ii)アルミニウム化合物、バリウム化合物、コバルト化合物、マグネシウム化合物、マンガン化合物、ストロンチウム化合物、亜鉛化合物およびリン化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物が0.005～0.3モル%、好ましくは0.010～0.2モル%の量で含まれていることが望ましい。

【0042】このような重縮合触媒は、重縮合反応時に存在していればよい。このため重縮合触媒の添加は、エステル化工程で行っても液相重縮合工程で行ってもよい。また、重縮合反応は、安定剤の共存下で行われることが望ましい。安定剤としては具体的に、トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリ-n-ブチルホスフェート、トリオクチルホスフェート、トリフェニルホスフェート等のリン酸エステル類、トリフェニルホスファイト、トリスドデシルホスファイト、トリスノニルフェニルホスファイトなどの垂リン酸エステル類、メチルアシッドホスフェート、エチルアシッドホスフェート、イソプロピルアシッドホスフェート、ブチルアシッドホスフェート、ジブチルホスフェート、モノブチルホスフェート、ジオクチルホスフェート等のリン酸エステルおよびリン酸、ポリリン酸などのリン化合物が挙げられる。

【0043】このようなリン化合物の添加量は、芳香族ジカルボン酸に対して、該リン化合物中のリン原子換算で、0.005～0.2モル%、好ましくは0.01～0.1モル%の量であることが望ましい。

【0044】以上のような液相重縮合工程で得られるポリエステルは、通常、液相重縮合工程の最終段目を除く各段階において達成される極限粘度は特に制限されないが、各段階における極限粘度の上昇の度合いが滑らかに分配されることが好ましい。

【0045】なお、本明細書において、極限粘度 $[IV]$ は、ポリエステル1.2gをo-クロロフェノール15cc中に加熱溶解した後、冷却して25℃で測定された溶液粘度から算出される。

【0046】この液相重縮合工程で得られるポリエステルは、通常、溶融押し出し成形されて粒状(チップ状)に成形される。

【固相重縮合工程】この液相重縮合工程で得られるポリエステルは、所望によりさらに固相重縮合されてもよい。

【0047】固相重縮合工程に供給される粒状ポリエステルは、予め固相重縮合を行なう場合の温度より低い温度に加熱して予備結晶化を行なった後、固相重縮合工程に供給してもよい。

【0048】このような予備結晶化は、粒状ポリエステルを乾燥状態で通常、120～200℃、好ましくは130～180℃の温度に1分から4時間加熱することによって行なうことができる。またこのような予備結晶化は、粒状ポリエステルを、水蒸気雰囲気、水蒸気含有不活性ガス雰囲気下、あるいは水蒸気含有空気雰囲気下、120～200℃の温度で1分以上加熱することによって行なうこともできる。

【0049】予備結晶化されたポリエステルは、結晶化度が20～50%であることが望ましい。

【0050】なお、この予備結晶化処理によっては、いわゆるポリエステルの固相重縮合反応は進行せず、予備結晶化されたポリエステルの極限粘度は、液相重縮合後のポリエステルの極限粘度とほぼ同じであり、予備結晶化されたポリエステルの極限粘度と予備結晶化される前のポリエステルの極限粘度との差は、通常0.06dl/g以下である。

【0051】固相重縮合工程は、少なくとも1段からなり、温度が190～230℃、好ましくは195～225℃であり、圧力が1kg/cm²G～10Torr、好ましくは常圧から100Torrの条件下で、窒素、アルゴン、炭酸ガスなどの不活性ガス雰囲気下で行われる。使用する不活性ガスとしては窒素ガスが望ましい。

【0052】このような固相重縮合工程を経て得られた粒状ポリエステルには、たとえば特公平7-64920号公報記載の方法で水処理を行ってもよく、この水処理は、粒状ポリエステルを水、水蒸気、水蒸気含有不活性ガス、水蒸気含有空気などと接触させることにより行われる。

【0053】このようにして得られた粒状ポリエステルの固有粘度は、通常0.60～1.00dl/gであり、好ましくは0.75～0.95dl/gであることが望ましい。

【0054】また、本発明の方法によって得られるポリエステルは所望により従来より公知の添加剤、例えば、安定剤、離型剤、帯電防止剤、分散剤、染料などの着色剤を配合し、溶融成形してボトル、シート、フィルム等に使用される。

【0055】

【発明の効果】本発明に係るポリエステルの製造方法によれば、ゲルマニウム化合物触媒を単独で使用する場合と比較して、短時間で重縮合反応を完了することができる。また、触媒として使用するゲルマニウム化合物の量を少なくすることできるので、ポリエステルの製造コス

トを下げるができる。

【0056】

【実施例】以下、本発明を実施例により説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0057】

【実施例1】以下のようにして、エチレングリコールとテレフタル酸との低次縮合物を連続的に製造した。

【0058】予め33500重量部の反応液（定常運転時）が滞留する反応器内に、攪拌下、窒素雰囲気中、260℃、0.9kg/cm²Gに維持された条件下に、6458重量部/時の高純度テレフタル酸と2615重量部/時の脂肪族ジオールとを混合して調製されたスラリーを連続的に供給し、エステル化反応を行った。このエステル化反応では、水とエチレングリコールとの混合液が留去された。

【0059】エステル化反応物（低次縮合物）は、平均滞留時間が3.5時間になるように制御して、連続的に系外に抜き出した。上記で得られたエチレングリコールとテレフタル酸との低次縮合物の数平均分子量は、600～1300（3～5量体）であった。

【0060】こうして得られた低次縮合物に、重縮合触媒を添加し液相重縮合反応を行った。重縮合触媒としては、二酸化ゲルマニウムと酢酸バリウムとを使用し、これらは、エチレングリコールに溶解して添加した。

【0061】触媒添加量としては、二酸化ゲルマニウムをゲルマニウム原子換算で、低次縮合物中のテレフタル酸単位に対して、0.021モル%、酢酸バリウムをバリウム原子換算で0.042モル%となる量で加えて、さらに、MAP（リン酸のモノメチル、ジメチルエステル

の混合物）をリン原子換算で、0.042モル%となる量に加え、285℃、1torrの条件下で重縮合反応を行った。

【0062】ポリエチレンテレフタレート（PET）の極限粘度〔IV〕が0.56dl/gに達するまでに要した時間（液重時間）を表1に示す。

【0063】

【実施例2】二酸化ゲルマニウムの添加量を0.0105モル%に変更した以外は実施例1と同様にして重縮合反応を行った。

【0064】ポリエチレンテレフタレート（PET）の極限粘度〔IV〕が0.56dl/gに達するまでに要した時間（液重時間）を表1に示す。

【0065】

【実施例3】酢酸バリウムの添加量を0.021モル%に変更した以外は実施例1と同様にして重縮合反応を行った。

【0066】ポリエチレンテレフタレート（PET）の極限粘度〔IV〕が0.56dl/gに達するまでに要した時間（液重時間）を表1に示す。

【0067】

【比較例1】重縮合時の触媒として、酢酸バリウムを添

加せず、二酸化ゲルマニウムのみとしたこと以外は実施例1と同様にして重縮合反応を行った。

【0068】ポリエチレンテレフタレート（PET）の極限粘度〔IV〕が0.56dl/gに達するまでに要した時間（液重時間）を表1に示す。

【0069】

【比較例2】二酸化ゲルマニウムの添加量の0.021モル%を0.0105モル%に変更した以外は比較例1と同様にして重縮合反応を行った。

【0070】ポリエチレンテレフタレート（PET）の極限粘度〔IV〕が0.56dl/gに達するまでに要した時間（液重時間）を表1に示す。

【0071】

【実施例4】実施例1において、重縮合触媒として、二酸化ゲルマニウムと酢酸アルミニウムとを使用し、触媒添加量として、二酸化ゲルマニウムをゲルマニウム原子換算で、低次縮合物中のテレフタル酸単位に対して、0.021モル%、酢酸アルミニウムをアルミニウム原子換算で0.042モル%となる量で加えた以外は実施例1と同様にして重縮合反応を行った。

【0072】ポリエチレンテレフタレート（PET）の極限粘度〔IV〕が0.56dl/gに達するまでに要した時間（液重時間）を表1に示す。

【0073】

【実施例5】実施例4において、二酸化ゲルマニウムの添加量を0.0105モル%に変更した以外は実施例4と同様にして重縮合反応を行った。

【0074】ポリエチレンテレフタレート（PET）の極限粘度〔IV〕が0.56dl/gに達するまでに要した時間（液重時間）を表1に示す。

【0075】

【実施例6】実施例4において、酢酸アルミニウムの添加量を0.021モル%に変更した以外は実施例4と同様にして重縮合反応を行った。

【0076】ポリエチレンテレフタレート（PET）の極限粘度〔IV〕が0.56dl/gに達するまでに要した時間（液重時間）を表1に示す。

【0077】

【実施例7】実施例1において、重縮合触媒として、二酸化ゲルマニウムと酢酸コバルトとを使用し、触媒添加量として、低次縮合物中のテレフタル酸単位に対して、二酸化ゲルマニウムをゲルマニウム原子換算で、0.021モル%、酢酸コバルトをコバルト原子換算で0.042モル%とした以外は実施例1と同様にして重縮合反応を行った。

【0078】ポリエチレンテレフタレート（PET）の極限粘度〔IV〕が0.56dl/gに達するまでに要した時間（液重時間）を表1に示す。

【0079】

【実施例8】二酸化ゲルマニウムの添加量を0.010

10

20

30

40

50

5モル%に変更した以外は実施例7と同様にして重縮合反応を行った。

【0080】ポリエチレンテレフタレートの極限粘度[1V]が0.56dl/qに達するまでに要した時間(液重時間)を表1に示す。

【0081】

【実施例9】酢酸コバルトの添加量を0.021モル%に変更した以外は実施例7と同様にして重縮合反応を行った。

【0082】ポリエチレンテレフタレートの極限粘度[1V]が0.56dl/qに達するまでに要した時間(液重時間)を表1に示す。

【0083】

【実施例10】実施例1において、重縮合触媒として、二酸化ゲルマニウムと酢酸マグネシウムを使用し、触媒添加量として、低次縮合物中のテレフタル酸単位に対して、二酸化ゲルマニウムをゲルマニウム原子換算で、0.021モル%、酢酸マグネシウムをマグネシウム原子換算で0.042モル%とした以外は実施例1と同様にして重縮合反応を行った。

【0084】ポリエチレンテレフタレートの極限粘度[1V]が0.56dl/qに達するまでに要した時間(液重時間)を表1に示す。

【0085】

【実施例11】二酸化ゲルマニウムの添加量を0.0105モル%に変更した以外は実施例10と同様にして重縮合反応を行った。

【0086】ポリエチレンテレフタレートの極限粘度[1V]が0.56dl/qに達するまでに要した時間(液重時間)を表1に示す。

【0087】

【実施例12】酢酸マグネシウムの添加量を0.021モル%に変更した以外は実施例10と同様にして重縮合反応を行った。

【0088】ポリエチレンテレフタレートの極限粘度[1V]が0.56dl/qに達するまでに要した時間(液重時間)を表1に示す。

【0089】

【実施例13】実施例1において、重縮合触媒として、二酸化ゲルマニウムと酢酸マンガンを使用し、触媒添加量として、低次縮合物中のテレフタル酸単位に対して、二酸化ゲルマニウムをゲルマニウム原子換算で、0.021モル%、酢酸マンガンをマンガン原子換算で0.042モル%とした以外は実施例1と同様にして重縮合反応を行った。

【0090】ポリエチレンテレフタレートの極限粘度[1V]が0.56dl/qに達するまでに要した時間(液重時間)を表1に示す。

【0091】

【実施例14】二酸化ゲルマニウムの添加量を0.01

05モル%に変更した以外は実施例13と同様にして重縮合反応を行った。

【0092】ポリエチレンテレフタレートの極限粘度[1V]が0.56dl/qに達するまでに要した時間(液重時間)を表1に示す。

【0093】

【実施例15】酢酸マンガンの添加量を0.021モル%に変更した以外は実施例13と同様にして重縮合反応を行った。

【0094】ポリエチレンテレフタレートの極限粘度[1V]が0.56dl/qに達するまでに要した時間(液重時間)を表1に示す。

【0095】

【実施例16】実施例1において、重縮合触媒として、二酸化ゲルマニウムと酢酸ストロンチウムを使用し、触媒添加量として、低次縮合物中のテレフタル酸単位に対して、二酸化ゲルマニウムをゲルマニウム原子換算で、0.021モル%、酢酸ストロンチウムをストロンチウム原子換算で0.042モル%とした以外は実施例1と同様にして重縮合反応を行った。

【0096】ポリエチレンテレフタレートの極限粘度[1V]が0.56dl/qに達するまでに要した時間(液重時間)を表1に示す。

【0097】

【実施例17】二酸化ゲルマニウムの添加量を0.0105モル%に変更した以外は実施例16と同様にして重縮合反応を行った。

【0098】ポリエチレンテレフタレートの極限粘度[1V]が0.56dl/qに達するまでに要した時間(液重時間)を表1に示す。

【0099】

【実施例18】酢酸ストロンチウムの添加量を0.021モル%に変更した以外は実施例16と同様にして重縮合反応を行った。

【0100】ポリエチレンテレフタレートの極限粘度[1V]が0.56dl/qに達するまでに要した時間(液重時間)を表1に示す。

【0101】

【実施例19】実施例1において、重縮合触媒として、二酸化ゲルマニウムと酢酸亜鉛を使用し、触媒添加量として、低次縮合物中のテレフタル酸単位に対して、二酸化ゲルマニウムをゲルマニウム原子換算で、0.021モル%、酢酸亜鉛を亜鉛原子換算で0.042モル%とした以外は実施例1と同様にして重縮合反応を行った。

【0102】ポリエチレンテレフタレートの極限粘度[1V]が0.56dl/qに達するまでに要した時間(液重時間)を表1に示す。

【0103】

【実施例20】二酸化ゲルマニウムの添加量を0.0105モル%に変更した以外は実施例19と同様にして重

10

20

30

40

50

縮合反応を行った。

【0104】ポリエチレンテレフタレート of 極限粘度
[1V] が0.56 dl/qに達するまでに要した時間
(液重時間)を表1に示す。

【0105】

【実施例21】酢酸亜鉛の添加量を0.021モル%に
変更した以外は実施例19と同様にして重縮合反応を行
った。

【0106】ポリエチレンテレフタレート of 極限粘度
[1V] が0.56 dl/qに達するまでに要した時間
(液重時間)を表1に示す。

【0107】

【実施例22】実施例1において、重縮合触媒として、
二酸化ゲルマニウムとリン酸二水素ナトリウムを使用
し、触媒添加量として、低次縮合物中のテレフタル酸単
位に対して、二酸化ゲルマニウムをゲルマニウム原子換
算で、0.021モル%、リン酸二水素ナトリウムをナ
トリウム原子換算で0.042モル%とした以外は実施
例1と同様にして重縮合反応を行った。

*

*【0108】ポリエチレンテレフタレート of 極限粘度
[1V] が0.56 dl/qに達するまでに要した時間
(液重時間)を表1に示す。

【0109】

【実施例23】二酸化ゲルマニウムの添加量を0.01
05モル%に変更した以外は実施例22と同様にして重
縮合反応を行った。

【0110】ポリエチレンテレフタレート of 極限粘度
[1V] が0.56 dl/qに達するまでに要した時間
(液重時間)を表1に示す。

【0111】

【実施例24】リン酸二水素ナトリウムの添加量を0.
021モル%に変更した以外は実施例22と同様にして
重縮合反応を行った。

【0112】ポリエチレンテレフタレート of 極限粘度
[1V] が0.56 dl/qに達するまでに要した時間
(液重時間)を表1に示す。

【0113】

【表1】

	触媒量(モル% ^{*1})									液重時間 (分)
	Ge	Ba	Al	Co	Mg	Mn	Sr	Zn	リン酸中の 金属	
実施例1	0.021	0.042								80
実施例2	0.0105	0.042								127
実施例3	0.021	0.021								100
実施例4	0.021		0.042							84
実施例5	0.0105		0.042							114
実施例6	0.021		0.021							84
実施例7	0.021			0.042						84
実施例8	0.0105			0.042						124
実施例9	0.021			0.021						70
実施例10	0.021				0.042					80
実施例11	0.0105				0.042					125
実施例12	0.021				0.021					110
実施例13	0.021					0.042				79
実施例14	0.0105					0.042				100
実施例15	0.021					0.021				83
実施例16	0.021						0.042			76
実施例17	0.0105						0.042			80
実施例18	0.021						0.021			80
実施例19	0.021							0.042		78
実施例20	0.0105							0.042		128
実施例21	0.021							0.021		86
実施例22	0.021								0.042 ^{*2}	80
実施例23	0.0105								0.042 ^{*2}	90
実施例24	0.021								0.021 ^{*2}	75
比較例1	0.021									125
比較例2	0.0105									180

*1テレフタル酸単位に対する触媒の金属換算のモル%

*2金属はナトリウムである

*3触媒として酢酸ナトリウムを使用

フロントページの続き

(72)発明者 伊年田 淳 一

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号

三井化学株式会社内

Fターム(参考) 4J029 AA03 AB04 AB05 AC01 AE01

AE03 BA03 CB06A HA01

HA02 HB01 HB02 JA261

JF131 JF151 JF161 JF181

JF221 JF361 JF541 JF571